

USE OF CROSS-LINKED POLYMERS FOR INCREASING THE DISINTEGRATION RATE OF COMPACT, PARTICLE-SHAPED WASHING AND CLEANING AGENTS

Patent number: WO0047704

Publication date: 2000-08-17

Inventor: BERTLEFF WERNER (DE); BAUR RICHARD (DE); RUCHATZ FOLKER (DE); HAEHNLE HANS-JOACHIM (DE); HEINZ ROBERT (DE)

Applicant: BASF AG (DE); BERTLEFF WERNER (DE); BAUR RICHARD (DE); RUCHATZ FOLKER (DE); HAEHNLE HANS JOACHIM (DE); HEINZ ROBERT (DE)

Classification:





- international: C11D3/00

- eur pean: C11D3/37C6B; C11D3/37C8





Application number: WO2000EP00914 20000205

Priority number(s): DE19991005393 19990210

Also published as:

 WO0047704 (A3)
 EP1151072 (A3)
 EP1151072 (A2)
 DE19905393 (A1)

Cited documents:

 EP0972825
 EP0392248
 EP0839902
 JP9279184

[Report a data error here](#)

Abstract of WO0047704

The invention relates to the use of cross-linked polymers which have a water absorbency of less than 30 g/g polymer (determined in a 0.9 wt. % aqueous common-salt solution) and which contain polymerised monoethylenic unsaturated monomers that contain acid groups and/or the alkali salts or ammonium salts thereof and optionally additional polymerised monoethylenic unsaturated monomers. Said cross-linked polymers are used as an additive for compact, particle-shaped washing and cleaning agents for increasing the disintegration rate when being brought into contact with water. The invention also relates to the use of compact, particle-shaped washing and cleaning agents which contain cross-linked polymers with a water absorbency of less than 30 g/g polymer (determined in a 0.9 wt. % aqueous common-salt solution).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-536534

(P2002-536534A)

(43) 公表日 平成14年10月29日 (2002. 10. 29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 1 1 D 3/37		C 1 1 D 3/37	4 H 0 0 3
C 0 8 F 220/06		C 0 8 F 220/06	4 J 0 2 7
290/06		290/06	4 J 1 0 0
C 1 1 D 17/06		C 1 1 D 17/06	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁)			
(21) 出願番号	特願2000-598604 (P2000-598604)	(71) 出願人	ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ フト
(86) (22) 出願日	平成12年2月5日 (2000. 2. 5)		ドイツ連邦共和国, ルートヴィッヒスハー フェン カーラーボッシュューストラーセ 38
(85) 翻訳文提出日	平成13年8月7日 (2001. 8. 7)	(72) 発明者	ヴェルナー ベアトレフ
(86) 国際出願番号	P C T / E P 0 0 / 0 0 9 1 4		ドイツ連邦共和国 フィールンハイム フ ランツ-マルクーシュトラーセ 12
(87) 国際公開番号	W O 0 0 / 4 7 7 0 4	(72) 発明者	リヒャルト バウアー
(87) 国際公開日	平成12年8月17日 (2000. 8. 17)		ドイツ連邦共和国 ムッターシュタット ネルケンシュトラーセ 1
(31) 優先権主張番号	1 9 9 0 5 3 9 3 . 6	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外4名)
(32) 優先日	平成11年2月10日 (1999. 2. 10)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, JP, US		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コンパクトな粒子状洗剤および清浄剤の崩壊速度を高めるための架橋重合体の使用

(57) 【要約】

30 g / 重合体 1 g 未満の水吸収力 (0.9 質量% の食塩水溶液中で測定) を有しおよび酸基を含有するモノエチレン性不飽和モノマーおよび / またはそのアルカリ塩またはアンモニウム塩および場合により他のモノエチレン性不飽和モノマーを重合導入して含有する架橋重合体の、コンパクトな粒子状洗剤および清浄剤に対する、水と一緒にする際にその崩壊速度を増加するための添加剤としての使用ならびに 30 g / 重合体 1 g 未満の水吸収力 (0.9 質量% の食塩水溶液中で測定) を有する架橋重合体を含有するコンパクトな粒子状洗剤および清浄剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 コンパクトな粒子状洗剤および清浄剤に対する、水と一緒にした際にその崩壊速度を高めるための添加剤としての、30g/重合体1g未満の水吸収力（0.9質量%の食塩水溶液中で測定）を有し、酸基を含有するモノエチレン性不飽和モノマーおよび/またはそのアルカリ塩またはアンモニウム塩および場合により他のモノエチレン性不飽和モノマーを重合導入して含有する架橋重合体の使用。

【請求項2】 架橋重合体が0.5～25g/重合体1gの水吸収力（0.9質量%の食塩水溶液中で測定）を有することを特徴とする請求項1記載の使用。

【請求項3】 架橋重合体が2～20g/重合体1gの水吸収力（0.9質量%の食塩水溶液中で測定）を有することを特徴とする請求項1記載の使用。

【請求項4】 架橋重合体が

- (a) 場合により中和されている、酸基を含有するモノエチレン性不飽和モノマー10～99.5質量%、
- (b) 他のモノエチレン性不飽和モノマー0～89.5質量%および
- (c) 少なくとも2個の官能基を含有する架橋剤0.5～25質量%を重合導入して含有することを特徴とする請求項1から3までのいずれか1項記載の使用。

【請求項5】 架橋重合体が

- (a) 場合により中和されている、酸基を含有するモノエチレン性不飽和モノマー65～97質量%、
- (b) 他のモノエチレン性不飽和モノマー0～20質量%および
- (c) 2個の官能基を含有する少なくとも1種の架橋剤3～15質量%を重合導入して含有することを特徴とする請求項1から4までのいずれか1項記載の使用。

【請求項6】 グループ(a)のモノマーとしてアクリル酸を使用することを特徴とする請求項1から5までのいずれか1項記載の使用。

【請求項7】 (i) 酸基を含有する5000より大きい分子量のポリマー

と、(i i) 酸基と反応するか、またはアルカリ土類金属イオンまたはアルミニウムイオンと架橋しうる少なくとも2個の官能基を有する化合物との反応により得られる架橋重合体を使用することを特徴とする請求項1から3までのいずれか1項記載の使用。

【請求項8】 架橋重合体は、(i) 少なくとも50000の分子量を有するアクリル酸またはメタクリル酸のホモ重合体または共重合体と、(i i) 多価アルコール、ポリビニルアルコール、ポリアルキレンポリアミン、エチレンイミン単位を含有するポリマー、ビニルアミン単位を含有するポリマーまたはその混合物との反応により得られることを特徴とする請求項7記載の使用。

【請求項9】 酸基を含有するポリマー100質量部(i)と、少なくとも2個の官能基を有する化合物0.5～25質量部(i i)との反応により得られる架橋重合体を使用することを特徴とする請求項7または8記載の使用。

【請求項10】 30g/重合体1g未満の水吸収力(0.9質量%の食塩水溶液中で測定)を有し、および酸基を含有するモノエチレン性不飽和モノマーおよび/またはそのアルカリ塩またはアンモニウム塩および場合により他のモノエチレン性不飽和モノマーを重合導入して含有する架橋重合体を、水と一緒にした際にその崩壊速度を高めるために0.5～20質量%の量で含有することを特徴とするコンパクトな粒子状洗剤および清浄剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、コンパクトな粒子状洗剤および清浄剤の崩壊速度を高めるための架橋重合体の使用ならびにこのような重合体を含有する洗剤および清浄剤に関する。

【0002】

コンパクトな洗剤および清浄剤配合物は、種々の凝集、コンパクト化またはタブレット化技術を用いて製造される。たとえばタブレットの形で存在する洗剤および清浄剤コンパクト製品の場合には、十分な強度および水の作用した際の十分迅速な溶解ないしは迅速な崩壊との間の釣り合いをとるのが困難である。それでたとえば、洗濯機の注入室中に配量される洗剤タブレットは、水と一緒にする際に1分以下の時間内に崩壊しなければならない。洗剤タブレットの軽度のコンパクト化の場合、実際に適用の際に満足な崩壊速度は達成されるが、屢々所望の破壊硬さないしは磨耗強度が達成されない。こうして製造されたタブレットは僅かな破壊強度を有し、運搬の際に剥落および破碎する傾向がある。他方では、洗剤タブレット製造の際の強すぎるコンパクト化またはプレス作業は、適用の際に洗剤タブレットの不満足に長い崩壊時間ないしは溶解時間をもたらす。

【0003】

コンパクトないしは超コンパクトな洗剤および清浄剤は公知である（EP-A 340013号、EP-A 0518888号、EP-A 19649560号およびDE-A 19649565号参照）。粒子状洗剤配合物の溶解速度を改善するために、溶解度増加性添加剤としてたとえば疎水性および親水性モノマーからの共重合体、たとえばスチレンおよびアクリル酸からの共重合体が使用される（WO-A 97/46657号参照）。WO-A 97/46529号の記載によれば、粒子状洗剤配合物の溶解速度を高めるために、たとえばポリオールに対するエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドの付加生成物が使用される。

【0004】

薬学的タブレット製造の技術から、所望の強度および崩壊時間のタブレットを製造する多数の可能性が公知である。タブレットの崩壊を惹起する主として有効

な機構として、湿潤、毛管作用（吸い上げ作用）および膨潤が記載される（Drug development and Industrial Pharmacy, 6 (5) 巻、511～536 ページ（1980年）参照）。改善されたタブレットの溶解度を生じる記載された生成物のうち、微結晶性の架橋カルボキシメチルセルロースまたは架橋ポリビニルピロリドンのような化学的に架橋された膨潤生成物も記載される。これらの生成物は実際に崩壊促進剤として良好な作用を示すが、高い価格に基づき洗剤および清浄剤タブレットには殆ど採用されない。

【0005】

さらに、薬剤タブレット中に砕剤として架橋ポリアクリレートを使用することは公知である（Pharm. Ind., 56 巻、71～73 ページ（1994年）および S. T. P. Pharmacy Sciences, 7 巻、(6) 403～437 ページ（1997年）参照）。しかし、文献は他の技術分野での薬剤タブレット中の砕剤として記載された架橋ポリアクリレートの使用に関する何の示唆も与えない。

【0006】

WO-A95/21908号から、ケイ酸ナトリウムおよび場合により砕剤を含有するビルダー物質を含有するタブレットは公知である。砕剤として、1000～5000の間の分子量を有するポリアクリレートまたはポリメタクリレートの塩が記載される。他の適当な砕剤は、メチルセルロースおよび／またはヒドロキシプロピルセルロースないしはメチルヒドロキシプロピルセルロースである。

【0007】

本発明の基礎になっている課題は、コンパクトな粒子状洗剤および清浄剤の崩壊速度を高める、洗剤および清浄剤用添加剤を提供することである。

【0008】

この課題は本発明により、30 g/重合体 1 g 未満の水吸収力（0.9 質量%の食塩水溶液中で測定）を有し、酸基を含有するモノエチレン性不飽和モノマーおよび／またはそのアルカリ塩またはアンモニウム塩および場合により他のモノエチレン性不飽和モノマーを重合導入して含有する架橋重合体を、水と一緒にす

る際にその崩壊速度を高めるための、コンパクトな粒子状の洗剤および清浄剤に対する添加剤として使用することにより解決される。

【0009】

30 g／重合体 1 g 未満の水吸収力（0.9 質量％の食塩水溶液中で測定）を有し、酸基を含有するモノエチレン性不飽和モノマーおよび／またはそのアルカリ塩またはアンモニウム塩および場合により他のモノエチレン性不飽和モノマーを重合導入して含有する架橋重合体は公知である。これらは、超吸収剤として使用される、酸基を含有する架橋重合体からは、たとえば減少した水吸収力により区別される。それに対し、超吸収剤として公知の架橋ポリアクリル酸は、少なくとも 30 g／重合体 1 g の水吸収力（0.9 質量％の食塩水溶液中で測定）を有し、強い膨潤下にゲル状の不溶性残留物を形成する。このような製品は、洗濯物から不十分にしか洗い流されないもので、洗剤中には使用できない。

【0010】

架橋重合体の製造は、2つの異なる方法で、まず酸基を有するモノマーおよび／またはそのアルカリ塩またはアンモニウム塩の架橋重合によるかまたは酸基を含有する水溶性重合体の架橋によって行うことができる。酸基を有するモノマーまたはそのアルカリ塩またはアンモニウム塩の架橋重合の場合、重合は少なくとも 1 種の架橋剤の存在において実施される。架橋重合体はたとえば

- (a) 場合により中和されている、酸基を含有するモノエチレン性不飽和モノマー 10～99.5 質量％、
- (b) 他のモノエチレン性不飽和モノマー 0～89.5 質量％および
- (c) 少なくとも 2 個の官能基を含有する架橋剤 0.5～25 質量％を重合導入して含有する。

【0011】

- (a) 場合により中和されている、酸基を含有するモノエチレン性不飽和モノマー 65～97 質量％、
- (b) 他のモノエチレン性不飽和モノマー 0～20 質量％および
- (c) 少なくとも 2 個の官能基を含有する架橋剤 3～15 質量％を重合導入して含有するような架橋重合体が好まれる。

【0012】

場合により中和されている、酸基を含有するモノエチレン性不飽和モノマーは、たとえばモノエチレン性不飽和 $C_3 \sim C_{25}$ カルボン酸または無水物、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、 α -クロロアクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、アコニット酸およびフマル酸である。

【0013】

さらに、グループ(a)のモノマーとしてはモノエチレン性不飽和スルホン酸、たとえばビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、スルホプロピルアクリレート、スルホプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリルオキシプロピルスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルスルホン酸、ビニルリン酸、アリルホスホン酸および2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸が考慮される。モノマーは、架橋ポリマーの製造の際に、単独かまたは相互の混合物で使用するができる。好んで使用されるグループ(a)のモノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸、記載された酸のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩またはこれらモノマーの混合物、たとえばアクリル酸およびメタクリル酸からなる混合物、アクリル酸およびアクリルアミドプロパンスルホン酸からなる混合物またはアクリル酸およびビニルスルホン酸からなる混合物である。グループ(a)のとくに好ましいモノマーは、アクリル酸である。

【0014】

モノマーは、場合により中和されている。中和のためには、たとえばアルカリ金属塩基またはアンモニアないしはアミンが使用される。中和のためには、とくにカセイソーダ溶液またはカセイカリ溶液が使用される。しかし、中和は炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウムまたは炭酸水素カリウムまたは他の炭酸塩または炭酸水素塩またはアンモニアを用いて行うこともできる。さらに、たとえばトリメチルアミン、トリエチルアミンまたはトリエタノールアミンのような第一級、第二級または第三級アミノ基を含有する化合物ならびに水酸化テ

トラメチルアンモニウムのような第四級アンモニウム化合物を使用することもできる。中和はとくに重合しないしは架橋反応の前に実施され、事情によっては、中和を重合の後にはじめて実施するのが有利でもある。これはたとえば、中和のために第一級または第二級アミンを使用するときが必要である、それというのもこれらのアミンはさもないとたとえばアクリル酸とマイクル付加下に反応するからである。

【0015】

重合性水性混合物は、場合によりグループ (b) のモノマーを含有しうる。これは、モノマー (a) および (c) と共重合しうる他のモノエチレン性不飽和モノマーと理解すべきである。これには、たとえばモノエチレン性不飽和カルボン酸のアミドおよびニトリル、たとえばアクリルアミド、メタクリルアミドおよびN-ビニルホルムアミド、アクリルニトリルおよびメタクリルニトリル、塩化ジメチルジアリルアンモニウム、塩化ジエチルジアリルアンモニウム、臭化アリルピペリジニウムのようなハロゲン化ジアルキルジアリルアンモニウム、たとえばN-ビニルイミダゾール、1-ビニル-2-メチルイミダゾールのようなN-ビニルイミダゾールおよびN-ビニルイミダゾリン、1-ビニル-2-メチルイミダゾリン、1-ビニル-2-エチルイミダゾリンまたは1-ビニル-2-プロピルイミダゾリンのようなN-ビニルイミダゾリンが所属し、これらは重合の際に遊離塩基の形で、第四級化された形でまたは塩として使用することができる。さらに、ジアルキルアミノアルキルアクリレートおよびジアルキルアミノアルキルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレートおよびジエチルアミノエチルメタクリレートが適当である。塩基性エステルは、とくに第四級化された形でまたは塩として使用される。グループ (b) の他の適当な化合物は、たとえばビニルホルメート、ビニルアセテートまたはビニルプロピオネートのような飽和C₁~C₄カルボン酸のビニルエステル、たとえばエチルビニルエーテルまたはブチルビニルエーテルのようなアルキル基中に少なくとも2個のC原子を有するアルキルビニルエーテル、モノエチレン性不飽和C₃~C₆カルボン酸のエステル、たとえば一価のC₁~C₁₈アルコールおよびアクリル酸、メタクリル酸または

マレイン酸からなるエステル、マレイン酸の半エステル、たとえばマレイン酸モノメチルエステルおよび記載したモノエチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル、たとえば2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートおよびヒドロキシブチルメタクリレート、N-ビニルピロリドンまたはN-ビニルカプロラクタムのようなN-ビニルラクタム、アルコキシ化された一価の飽和アルコール、たとえばアルコール1モルあたりエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド2~200モルと反応させられている、10~25個のC原子を有するアルコールのアクリル酸およびメタクリル酸のエステル、ならびにポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールのモノアクリル酸エステルおよびモノメタクリル酸エステルであり、その際ポリアルキレングリコールの分子量(M_N)はたとえば2000までであることができる。さらにグループ(b)の適当なモノマーは、エチルスチレンまたはtert.ブチルスチレンのようなアルキル置換スチレンである。グループ(b)のモノマーは、他のモノマーとの共重合の際に混合物で、たとえば任意割合のビニルアセテートおよび2-ヒドロキシエチルアクリレートからなる混合物で使用することもできる。

【0016】

グループ(c)のモノマーは、少なくとも2個のエチレン性不飽和二重結合を有する。重合反応の際に通常架橋剤として使用されるこのようなモノマーの例は、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、その都度106~8500、とくに400~2000の分子量のポリエチレングリコールから誘導されるポリエチレングリコールジアクリレートおよびポリエチレングリコールジメタクリレートであり、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドからなるブロック共重合体のジアクリレートおよびジメタクリレート、2回ないしは3回アクリル酸またはメタクリル酸でエステル化された、グリセリ

ンまたはペンタエリトリットのような多価アルコール、トリアリルアミン、テトラリルエチレンジアミン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、126～4000の分子量のポリエチレングリコールのポリエチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ペンタエリトリットトリアリルエーテルおよび／またはジビニルエチレン尿素である。

【0017】

とくに、水溶性架橋剤、たとえばN，N′-メチレンビスアクリルアミド、ジオールまたはポリオール1モルに対するエチレンオキシド2～400モルの付加生成物から誘導されるポリエチレングリコールジアクリレートおよびポリエチレングリコールジメタクリレート、ジオールまたはポリオール1モルに対するエチレンオキシド2～400モルの付加生成物のビニルエーテル、エチレングリコールジアクリレートまたはエチレングリコールジメタクリレート、またはグリセリン1モルに対するエチレンオキシド6～20モルの付加生成物のトリアクリレートおよびトリメタクリレート、ペンタエリトリットアリルエーテルおよび／またはジビニル尿素が使用される。

【0018】

さらに架橋剤として、少なくとも1個の重合性のエチレン性不飽和基および少なくとも1個の他の官能基を含有する化合物が考慮される。これら架橋剤の官能基は、モノマー(a)の酸基と反応する状態になければならない。適当な官能基は、たとえばヒドロキシル基、アミノ基、エポキシ基およびアジリジノ基である。

【0019】

架橋剤は重合の際に、生じるポリマーが少なくとも2個の官能基を含有する架橋剤0.5～25質量%、とくに3～15質量%を含有するような量で使用される。

【0020】

重合を開始するための開始剤としては、通常超吸収剤の製造において使用される、重合条件下にラジカルを形成するすべての開始剤を使用することができる。

しかし、上記種類の開始剤の不在においても、電子線的作用による重合の開始も、光開始剤の存在における高エネルギー放射線的作用により惹起させることができる。

【0021】

重合開始剤としては、重合条件下にラジカルに崩壊するすべての化合物、たとえばペルオキシド、ヒドロペルオキシド、過酸化水素、過硫酸塩、アゾ化合物およびいわゆるレドックス触媒を使用することができる。水溶性開始剤の使用が好ましい。多くの場合に、種々の重合開始剤の混合物、たとえば過酸化水素およびペルオクソ二硫酸ナトリウムまたはペルオクソ二硫酸カリウムからなる混合物を使用するのが有利である。過酸化水素およびペルオクソ二硫酸ナトリウムからなる混合物は、各任意の割合で使用する事ができる。適当な有機ペルオキシドは、たとえばアセチルアセトンペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、*tert.* ブチルヒドロペルオキシド、クモールヒドロペルオキシド、*tert.* アミルペルピバレート、*tert.* ブチルペルネオヘキサノエート、*tert.* ブチルペルイソブチレート、*tert.* ブチルペル-2-エチルヘキサノエート、*tert.* ブチルペルイソノナノエート、*tert.* ブチルペルマレエート、*tert.* ブチルペルベンゾエート、ジ-（2-エチルヘキシル）-ペルオキシジカルボネート、ジシクロヘキシルペルオキシジカルボネート、ジ-（4-*tert.* ブチルシクロヘキシル）ペルオキシジカルボネート、ジミリスチルペルオキシジカルボネート、ジアセチルペルオキシジカルボネート、アリルペルエステル、クミルペルオキシネオデカノエート、*tert.* ブチル-ペル-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、アセチルシクロヘキシルスルホニルペルオキシド、ジラウリルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシドおよび *tert.* アミルペルネオデカノエートである。とくに適当な重合開始剤は、水溶性アゾ開始剤、たとえば2, 2'-アゾビス-（2-アミジノプロパン）二塩酸塩、2, 2'-アゾビス-（N, N'-ジメチレン）イソブチルアミジン二塩酸塩、2-（カルバモイルアゾ）イソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス〔2'-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕二塩酸塩および4, 4'-アゾビス-（4-シアノ吉草酸）である。記載した重合開始剤は、通常の量で、たとえば重合すべきモノ

マーに対して、0.01～5質量%、とくに0.1～2.0質量%の量で使用される。

【0022】

開始剤としては、更にレドックス触媒が考慮される。レドックス触媒は、酸化成分として少なくとも1種の上記に記載したペルオキシ化合物および還元成分としてたとえばアスコルビン酸、グルコース、ソルボース、亜硫酸水素アンモニウム塩または一アルカリ金属塩、亜硫酸アンモニウム塩または一アルカリ金属塩、チオ硫酸アンモニウム塩または一アルカリ金属塩、次亜硫酸アンモニウム塩または一アルカリ金属塩または硫化アンモニウムまたは一アルカリ金属塩またはナトリウムヒドロキシメチルスルホキシレートならびに鉄(II)イオンまたは銀イオンのような金属塩を含有する。レドックス触媒の還元成分として、とくにアスコルビン酸または亜硫酸ナトリウムが使用される。重合の際に使用されるモノマーの量に対して、たとえばレドックス触媒系の還元成分 $3 \cdot 10^{-6} \sim 1$ モル%およびレドックス触媒の酸化成分0.001～5.0モル%が使用される。

【0023】

重合を高エネルギー放射線の作用により開始させる場合には、通常開始剤としていわゆる光開始剤が使用される。これは、たとえばいわゆる α -分裂剤(α -Spalter)、H-引き抜き系(H-abstrahierende Systeme)またはアジドであってもよい。このような開始剤の例は、ミヒラケトンのようなベンゾフェノン誘導体、フェナントレン誘導体、フルオレン誘導体、アントラキノン誘導体、チオキサントン誘導体、クマリン誘導体、ベンゾインエーテルおよびその誘導体、上記に記載したようなラジカル生成剤のようなアゾ化合物、置換ヘキサアリールビスイミダゾールまたはアシルホスフィンオキシドである。アジドの例は次のものである：2-(N,N-ジメチルアミノ)-エチル-4-アジドシンナメート、2-(N,N-ジメチルアミノ)-エチル-4-アジドナフチルケトン、2-(N,N-ジメチルアミノ)-エチル-4-アジドベンゾエート、5-アジド-1-ナフチル-2'-(N,N-ジメチルアミノ)エチルスルホン、N-(4-スルホニルアジドフェニル)マレインイミド、N-アセチル-4-スルホニルアジドアニリン、4-スルホニルアジドアニリン、

4-アジドアニリン、4-アジドフェナシルブロミド、p-アジド安息香酸、2, 6-ビス(p-アジドベンジリデン)シクロヘキサノンおよび2, 6-ビス-(p-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン。光開始剤は、使用する場合、通常重合すべきモノマーに対して0.01~5質量%の量で適用される。

【0024】

30g/重合体1g未満の水吸収力(0.9質量%の食塩水溶液中で測定)を有する架橋重合体は、5000より大きい分子量を有する、酸基を含有する水溶性重合体を、少なくとも2個の、酸基に対する反応性基を有する化合物で架橋することによって製造することもできる。5000より大きい、とくに50000より大きい分子量を有する、酸基を含有する水溶性ポリマーは、上記に(a)に記載した酸基を含有するモノマーの重合体である。これらの化合物はたとえば、グループ(a)の少なくとも1種のモノマーを、場合により上記(b)に記載したモノマーと共に重合させることにより得られる。とくに、場合によりアルカリ金属塩基またはアンモニウム塩基で中和されていてもよいポリアクリル酸が考慮される。

【0025】

酸基を含有するポリマーの架橋は、室温ないし200℃の温度までで行うことができる。大抵の場合に、酸基を含有するポリマーの架橋は80~180℃の温度で実施される。

【0026】

ここで架橋剤として、酸基、とくにカルボキシル基と反応することのできる少なくとも2個の官能基を有するこのような化合物が考慮される。適当な官能基は、既に上記に記載された、つまりヒドロキシル基、アミノ基、エポキシ基、イソシアネート基、エステル基、アミド基およびアジリジノ基である。このような架橋剤の例は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドからのブロック共重合体、ソルビタン脂肪酸エス

テル、エトキシ化ソルビタン脂肪酸エステル、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリット、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ポリビニルアルコール、ソルビトール、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリンポリグリシジルエーテル、ジグリセリンポリグリシジルエーテル、ポリグリセリンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテルおよびポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルのようなポリグリシジルエーテル、2, 2-ビスヒドロキシメチルブタノールトリス〔3-（1-アジリジニル）プロピオネート〕のようなポリアジリジン化合物、1, 6-ヘキサメチレンジエチレン尿素、ジフェニルメタン-ビス-4, 4'-N, N'-ジエチレン尿素、エピクロロヒドリンおよび α -メチルフルオロヒドリンのようなハロゲンエポキシ化合物、2, 4-トルイレンジイソシアネートおよびヘキサメチレンジイソシアネートのようなポリイソシアネート、1, 3-ジオキソラン-2-オンおよび4-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-オンのようなアルキレンカルボネート、ジメチルアミンとエピクロロヒドリンとの縮合生成物のようなポリ第四級アミン、塩化ジアリルジメチルアンモニウムホモポリマーおよびコポリマーならびに場合により塩化メチルで第四級化されているジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートのホモ重合体および共重合体である。

【0027】

他の適当な架橋剤は、イオン架橋結合を構成しうる多価金属イオンである。このような架橋剤の例は、マグネシウムイオン、カルシウムイオンおよびバリウムイオンのようなアルカリ土類金属イオンならびにアルミニウムイオンとくにアルミン酸ナトリウムである。これらの架橋剤は、たとえば水酸化物、炭酸塩または炭酸水素塩として酸基を含有する重合体の水溶液に添加される。

【0028】

他の適当な架橋剤は、同様にイオン架橋結合を構成しうる多官能性塩基、たとえばポリアミン、またはその第四級化塩である。ポリアミンの例は、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンおよびポリエチレンイミンならびにその都度

4000000までの分子量を有するポリビニルアミンである。

【0029】

架橋剤は、酸基含有ポリマーに、使用されるポリマーないしはその塩の量に対し、0.5～25質量%、好ましくは2～15質量%の量で添加される。架橋は溶液または塊状で実施することができる。

【0030】

酸基を含有するモノマー（a）の架橋剤（c）および場合により他のモノマー（c）を用いる架橋重合により得られる架橋重合体は、場合によりポリオール、ポリアミンまたはポリエポキシドのような、酸基と反応する上記に記載した架橋剤ならびに多価金属のイオン、殊にアルミン酸ナトリウムとの反応により後架橋することができる。

【0031】

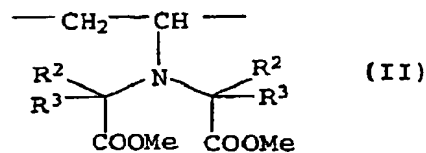
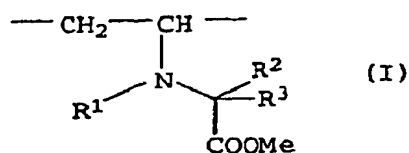
とくに本発明により、（i）少なくとも50000の分子量を有するアクリル酸またはメタクリル酸のホモ重合体または共重合体と、（ii）多価アルコール、ポリビニルアルコール、ポリアルキレンポリアミン、エチレンイミン単位を含有するポリマー、ビニルアミン単位を含有するポリマーまたはその混合物との反応により得られるこのような架橋重合体を使用される。酸基を含有するポリマー100質量部（i）と、少なくとも2個の官能基を有する化合物0.5～25質量部（ii）との反応により得られる架橋重合体がとくに好ましい。

【0032】

他の適当な架橋重合体は、酸基を有するいわゆるポプコーン重合体である。このような重合体は、たとえばEP-A0175335号から公知である。さらに、式（I）および／または（II）

【0033】

【化1】

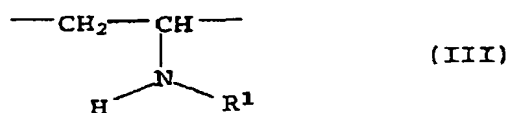


【0034】

〔式中 $\text{R}^1 = \text{H}$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルを意味し； R^2 、 $\text{R}^3 = \text{H}$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、アリール、アラルキルを意味し； $\text{Me} = \text{H}$ 、アルカリ金属当量、アルカリ土類金属当量またはアンモニウム当量を意味する〕の単位を含有する不溶性で僅かに膨潤性の重合体が適当である。これらの化合物は、WO-A 98/11145号から公知である。これらは、式（III）

【0035】

【化2】



【0036】

〔式中 $\text{R}^1 = \text{H}$ 、または $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルを意味する〕の単位を含有する不溶性で僅かに膨潤性の重合体を、（1） α -ハロゲンカルボン酸またはそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩またはアンモニウム塩または（2）アルデヒドおよびシアン化水素またはシアン化アルカリまたはアルデヒドおよびシアン化水素からのシアンヒドリンと反応させ、付加生成物を加水分解することにより製造される。

【0037】

本発明により使用すべき架橋重合体は、とくに0.1～25g/重合体1gの水吸収力（0.9質量%の食塩溶液中で測定）およびとくに好ましくは記載した条件下で1～20g/重合体1gの吸水力を有する。これらは、たとえば50～1000 μm 、とくに100～800 μm の粒度を有する、コンパクトな形また

は発泡した形で使用される。30 g／重合体 1 g 未満の吸水力を有する発泡した架橋重合体ないしはそのアルカリ塩またはアンモニウム塩は、たとえば W O - A 97 / 17397 号から公知の方法により、たとえば上記に記載したモノマー (a) ~ (c) を含有する重合性で架橋性の水性モノマー混合物を、少なくとも 1 種の界面活性剤 0.5 ~ 20 質量% の存在において発泡させ、この混合物を重合させ、ならびにポリマーフォームを乾燥、破碎および粉碎することにより得られる。

【0038】

上記に記載した微細な架橋重合体は、30 g／重合体 1 g 未満の水吸収力を有する。水吸収力測定のために、架橋重合体を、しかも架橋重合体 3 g を乾燥器中で 140℃ で 1 時間乾燥する方法で乾燥する。このようにして得られたポリマーを用い、水吸収力の測定を 0.9 質量% の食塩水溶液に対し実施する。記載した水吸収力を有する架橋重合体が、本発明により洗剤および清浄剤粉末またはその粉末状先駆物質ないしは部分成分に、崩壊速度を高めるために最終的コンパクト化またはタブレット化工程前に添加される。粒子状洗剤および清浄剤、先駆物質ないしは部分成分は、たとえば粉末、顆粒としてまたはストランドの形で存在する。これらは、たとえば 200 μ m ~ 3 mm、とくに 250 μ m ~ 2 mm の範囲内の粒度を有する。均一な混和性の理由から、その都度使用した架橋重合体の粒度は有利に微細な洗剤および清浄剤、先駆物質ないしは部分成分の粒度に左右される。

【0039】

微細な洗剤および清浄剤ないしはその部分成分を、本発明により使用すべき架橋重合体と混合した後、場合によりさらなる混合工程後、たとえば混合物を押出またはプレスすることにより、密度の増加下に凝集したコンパクトな成形体への混合物の加工が行われる。こうしてたとえばタブレット、球、ストランド、リングまたは鱗片状物が得られる。その際混合物は有利に、たとえばタブレットまたは球は、洗濯機中での洗浄過程のためにたとえば 1 ~ 3 個のタブレットまたは球しか必要でないような大きさに製造されるように分配することができる。既製混合物からなる成形体の直径は、たとえば 1 ~ 50 mm、とくに 2 ~ 35 mm であ

る。

【0040】

洗剤は、少なくとも1種の界面活性剤および少なくとも1種のビルダーを含有するコンパクト洗剤である。洗剤は、場合により漂白剤、漂白活性剤、漂白触媒、酵素、汚れ剥離ポリマー、黒ずみ防止剤、移染防止剤、蛍光増白剤、染料、香油、消泡剤または腐食防止剤のような他の添加剤を含有する。コンパクト洗剤は、少なくとも550 g/lの嵩密度、とくに700～1000 g/lの嵩密度を有する。

【0041】

コンパクトな粒子状洗剤および清浄剤の製造のために、たとえば300 μm～2 mmの平均粒径を有する粉末状配合物から出発する。これらの粉末状材料は、同様に粉末として存在する架橋重合体と混合し、コンパクトな粒子状洗剤および清浄剤、たとえばタブレット、球または顆粒に加工される。

【0042】

さらに本発明の対象は、30 g/重合体1 g未満の水吸収力（0.9質量%の食塩水溶液中で測定）を有しおよび酸基を含有するモノエチレン性不飽和モノマーおよび/またはそのアルカリ塩またはアンモニウム塩および場合により他のモノエチレン性不飽和モノマーを重合導入して含有する架橋重合体を、水と一緒にする際にその崩壊速度を高めるために、0.5～20質量%、とくに1～10質量%の量で含有するコンパクトな粒子状洗剤および清浄剤である。

【0043】

30 g/重合体1 g未満の水吸収力を有する架橋重合体の添加は、水と一緒にする際にコンパクトな粒子状洗剤および清浄剤の崩壊速度の著しい増加を生じる。とくにタブレットまたは顆粒の形で存在するコンパクトな粒子状洗剤および清浄剤は、洗剤および清浄剤の簡単な配量を可能にする。本発明により含有される、30 g/重合体1 g未満の水吸収力を有する架橋重合体は、実際に完全に洗濯液と共に除去されるので、洗濯物上に邪魔な成分は沈殿しない。

【0044】

例中のパーセント値は、当該関連から何も明らかでない限り、質量%を意味す

る。架橋重合体の水吸収力は、その都度0.9質量%の食塩水溶液中で20℃の温度で測定した。

【0045】

吸収容量（架橋重合体の水吸収力）の測定：

重合体1gあたりの架橋重合体の水吸収容量は、3mmの直径を有する顆粒で測定する。顆粒はまず1時間乾燥器中で140℃の温度で乾燥する。次に、吸収容量の試験を、いわゆるティーバッグ試験により行う。その際、液体として0.9質量%の食塩溶液が使用される。乾燥した架橋共重合体1gを、ティーバッグに詰め、次いで密閉する。その際、ティーバッグが完全な膨潤のために十分な空間を提供することを配慮すべきである。その後、ティーバッグを特定時間、たとえば30分間液体中に浸漬し、たとえば10分の水切り時間後に再秤量する。空試験値の測定のために、空のティーバッグを溶液中に浸漬し、ティーバッグの重量を上記に記載した条件下に測定する。吸収容量は次の方程式から生じる：

【0046】

【数1】

$$\text{吸収容量} = \frac{G_{TS} - G_T}{G_S}$$

【0047】

式中略語は次の意味を有する：

G_{TS} ：架橋重合体を有するティーバッグの重量

G_T ：空試験におけるティーバッグの重量

G_S ：秤入した架橋重合体の重量

例

本発明により使用される架橋重合体の製造

重合体1

ビーカー中で、磁気攪拌機を用い次の成分を混合し、20℃に温度調節した：

アクリル酸 85.44g (1.19モル)

水中の 37.3% のアクリル酸ナトリウム溶液

896.93 g (3.56 モル)

分子量 400 のポリエチレングリコールのポリエチレングリコールジアクリレート

33.6 g

ペルオクソ二硫酸ナトリウム 1.05 g

蒸留水 396.62 g

得られた溶液を 2 l のジュワー瓶中に注入し、栓で密閉した。この栓を通して、ガス導入管をジュワー瓶の底にまで案内した。酸素を除去するため、30 分間 10 l / 分の窒素気流を溶液に導通した。引き続き、0.3% のアスコルビン酸水溶液 3.5 g を添加し、ガス導通を重合反応が開始するまで継続した。重合反応の経過した後（夜通し）、得られた固形ゲルを肉挽機中で破碎し、真空中 85℃ で乾燥した。得られた固形物を粉碎し、100 μm および 850 μm の間の粒径を有する画分を篩別した。8.0% の架橋体含量、75 モル% の中和度および 23.9 g / 重合体 1 g の水の吸収を有する架橋重合体を得られた。

【0048】

重合体 2

ビーカー中で、磁気攪拌機を用い次の成分を混合し、20℃ に温度調節した：

アクリル酸 85.44 g (1.19 モル)

水中の 37.3% のアクリル酸ナトリウム溶液

896.93 g (3.56 モル)

分子量 400 のポリエチレングリコールのポリエチレングリコールジアクリレート

67.20 g

ペルオクソ二硫酸ナトリウム 1.05 g

蒸留水 396.62 g

得られた溶液を 2 l のジュワー瓶中に注入し、栓で密閉した。この栓を通して、ガス導入管をジュワー瓶の底にまで案内した。酸素を除去するため、30 分間、10 l / 分の窒素気流を溶液に導通した。引き続き、0.3% のアスコルビン酸水溶液 3.5 g を添加し、ガス導通を重合反応が開始するまで継続した。夜通し重合反応の経過した後、得られた固形ゲルを肉挽機中で破碎し、真空中 85℃

で乾燥した。得られた固形物を粉碎し、 $100\mu\text{m}$ および $850\mu\text{m}$ の間の粒径を有する画分を篩別した。架橋重合体は、次の特性を有していた：

架橋剤含量： 16.0%
 中和度： 75モル%
 水の吸収： 15.7g/重合体1g

重合体3

ビーカー中で、磁気攪拌機を用い次の成分を混合し、 20°C に温度調節した：

アクリル酸 85.44g (1.19モル)
 水中の37.3%のアクリル酸ナトリウム溶液 896.93g (3.56モル)
 N, N'-メチレンビスアクリルアミド 33.60g
 ペルオクソ二硫酸ナトリウム 1.05g
 蒸留水 396.62g

得られた溶液を21のジュワー瓶中に注入し、栓で密閉した。この栓を通して、ガス導入管をジュワー瓶の底にまで案内した。酸素を除去するため、30分間101/分の窒素気流を溶液に導通した。引き続き、0.3%のアスコルビン酸水溶液3.5gを添加し、重合反応が開始するまでガス導通を継続した。夜通し重合反応の経過した後、得られた固形ゲルを肉挽機中で破碎し、真空中 85°C で乾燥した。得られた固形物を粉碎し、 $100\mu\text{m}$ および $850\mu\text{m}$ の間の粒径を有する画分を篩別した。重合体は次の特性を有していた：

架橋剤含量： 8.0%
 中和度： 75モル%
 水の吸収： 13.2g/重合体1g

重合体4

ビーカー中で、磁気攪拌機を用い次の成分を混合し、 20°C に温度調節した：

アクリル酸 85.44g (1.19モル)
 水中の37.3%のアクリル酸ナトリウム溶液 896.93g (3.56モル)
 N, N, N-トリアリルアミン 33.60g

ペルオクソ二硫酸ナトリウム 1.05 g

蒸留水 396.62 g

得られた溶液を2 lのジュワー瓶中に注入し、栓で密閉した。この栓を通して、ガス導入管をジュワー瓶の底にまで案内した。酸素を除去するため、30分間10 l/分の窒素気流を溶液に導通した。引き続き、0.3%のアスコルビン酸水溶液3.5 gを添加し、重合反応が開始するまでガス導通を継続した。夜通し重合反応の経過した後、得られた固形ゲルを肉挽機中で破碎し、真空中85℃で乾燥した。得られた固形物を粉碎し、100 μ mおよび850 μ mの間の粒径を有する画分を篩別した。こうして得られた重合体は次の特性を有していた：

架橋剤含量： 8.0%

中和度： 75モル%

水の吸収： 17.2 g/重合体1 g

重合体5

ビーカー中で、磁気攪拌機を用い次の成分を混合し、20℃に温度調節した：

アクリル酸 235.55 g (3.27モル)

水中の37.3%のアクリル酸ナトリウム溶液

494.52 g (1.96モル)

分子量400のポリエチレングリコールのポリエチレングリコールジアクリレート 33.60 g

ペルオクソ二硫酸ナトリウム 1.05 g

蒸留水 636.34 g

得られた溶液を2 lのジュワー瓶中に注入し、栓で密閉した。この栓を通してガス導入管をジュワー瓶の底にまで案内した。酸素を除去するため、30分間10 l/分の窒素気流を溶液に導通した。引き続き、0.3%のアスコルビン酸水溶液3.5 gを添加し、重合反応が開始するまでガス導通を継続した。夜通し重合反応の経過した後、得られた固形ゲルを肉挽機中で破碎し、真空中85℃で乾燥した。得られた固形物を粉碎し、100 μ mおよび850 μ mの間の粒径を有する画分を篩別した。重合体は次の特性を有していた：

架橋剤含量： 8.0%

中和度： 37.5 モル％
 水の吸収： 20.9 g／重合体 1 g

重合体 6

ビーカー中で、磁気攪拌機を用い次の成分を混合し、20℃に温度調節した：

アクリル酸 322.78 g (4.48 モル)

水中の 37, 3 % のアクリル酸ナトリウム溶液

260.64 g (1.03 モル)

分子量 400 のポリエチレングリコールのポリエチレングリコールジアクリレート 33.60 g

ペルオクソ二硫酸ナトリウム 1.05 g

蒸留水 782.98 g

えられた溶液を 2 l のジュワー瓶中に注入し、栓で密閉した。この栓を通して、ガス導入管をジュワー瓶の底にまで案内した。酸素を除去するため、30 分間 10 l/hunn の窒素気流を溶液に導通した。引き続き、0.3 % のアスコルビン酸水溶液 3.5 g を添加し、ガス導通を重合反応が開始するまで継続した。夜通し重合反応の経過した後、得られた固形ゲルを肉挽機中で破碎し、真空中 85℃で乾燥した。得られた固形物を粉碎し、100 μm および 850 μm の間の粒径を有する画分を篩別した。重合体は次の特性を有していた：

架橋剤含量： 8.0 %
 中和度： 18.7 モル％
 水の吸収： 14.0 g／重合体 1 g

適用技術的例

下記に記載した組成 A の粉末状顆粒洗剤（嵩密度約 770 g/l）および架橋重合体（重合体 1～6）から、ミキサー中で均質な全混合物を製造し、これをその都度工業において通例の偏心プレス（Korsch 社、EK0DMS 型）を用い表に記載した条件下に 3 g のタブレット（直径 20 mm）にプレスした。混合物は、その都度本発明により使用すべき架橋重合体 5 % を含有していた。

【0049】

比較目的のために、粉末状の顆粒洗剤 A から約 3 g および直径 20 mm のタブ

レットを製造し、水中での溶解挙動に関し試験した（表参照）。

【0050】

タブレットの硬さは、ダルムスタット在K r a e m e r社のタブレット試験装置を用いて測定した。装置は、タブレットを破砕するために必要な水平な力を測定する。

【0051】

溶解度の測定のために、E r w e k a社の崩壊時間試験装置を利用した。このため、タブレットを篩底を有する崩壊試験かごに入れて、温度調節した水浴中を移動させた（20mmの行程高さで、毎分30回の上昇および下降運動）。篩底上にもはや何の残留物も存在しなくなる時間を測定した。結果は表に記載されている。

【0052】

組成Aの洗剤

（すべての数値は質量％）

アルキルベンゼンスルホネート	8
カリ椰子石鹼	1. 2
非イオン界面活性剤	6（C ₁₃ ／C ₁₅ 脂肪アルコール1モル、 エチレンオキシド7モルと反応させた）
ゼオライトA	3 5
炭酸ナトリウム	8
メタ珪酸ナトリウム×5. 5H ₂ O	6
クエン酸ナトリウム	4
過炭酸ナトリウム	1 8
テトラアセチルエチレンジアミン（TAED）	5
錯生成物質	0. 3（エチレンジアミンテトラメチレンホ スホネート）
アクリル酸／マレイン酸70：30のコポリマー、 分子量70000	4
硫酸ナトリウム	3

その他の成分

2. 5 (香料、消泡剤、酵素、蛍光増白剤)

嵩密度 約 770 g/l

粒度 約 700 ~ 1000 μ m

洗剤タブレットの性質

【0053】

【表1】

例		プレス力 kN	プレス圧 MPa	破壊力 N	溶解挙動 分
1	重合体1を有する洗剤A	7.24	23	8	10 分
2	重合体2を有する洗剤A	3.99	13	6	4 分
3	重合体3を有する洗剤A	4.33	14	6	3 分
4	重合体4を有する洗剤A	3.46	11	5	2 分
5	重合体5を有する洗剤A	3.80	12	6	5 分
6	重合体6を有する洗剤A	3.6	11	6	7 分
比較例1	洗剤A (添加剤なし)	4.09	13	8	> 20 分
比較例2	洗剤A (添加剤なし)	7.97	25	11	> 20 分

【0054】

本発明により使用すべきポリマーの添加により、洗剤タブレットの明らかに迅速な崩壊が達成されることが認められる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International Application No. PCT/EP 00/00914
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C11D3/37 C11D17/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP 0 972 825 A (ROHM & HAAS) 19 January 2000 (2000-01-19) paragraph '0014!; claims 1-10; tables	1-10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 02, 30 January 1998 (1998-01-30) & JP 09 279184 A (LION CORP), 28 October 1997 (1997-10-28) abstract	10
X	EP 0 392 248 A (VORWERK CO INTERHOLDING) 17 October 1990 (1990-10-17) claims 1-6; example I	10
X	EP 0 839 902 A (BASF AG) 6 May 1998 (1998-05-06) page 28, line 38 - line 40; claims 1,7	10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 August 2000		Date of mailing of the international search report 25/08/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patenleer 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Loiselet-Taisne, S

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l. Application No

PCT/EP 00/00914

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0972825 A	19-01-2000	AU 3389999 A JP 2000038490 A	06-01-2000 08-02-2000
JP 09279184 A	28-10-1997	NONE	
EP 0392248 A	17-10-1990	DE 3927975 A AT 112799 T AU 5237190 A CA 2013120 A DE 59007418 D DK 392248 T ES 2064510 T HK 128395 A JP 2296900 A JP 2802319 B KR 9707576 B	18-10-1990 15-10-1994 18-10-1990 13-10-1990 17-11-1994 27-02-1995 01-02-1995 18-08-1995 07-12-1990 24-09-1998 10-05-1997
EP 0839902 A	06-05-1998	DE 19645024 A US 5972508 A	07-05-1998 26-10-1999

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

- (72) 発明者 フォルカー ルハッツ
ドイツ連邦共和国 ノイシュタット ロー
トクロイツシュトラッセ 21ツエー
- (72) 発明者 ハンス-ヨアヒム ヘーンレ
ドイツ連邦共和国 ノイシュタット ベー
レッカーシュトラッセ 27
- (72) 発明者 ローベルト ハイנט
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハー
フェン ウングシュタイナー シュトラッ
セ 11

Fターム(参考) 4H003 AB03 AB19 AC08 BA10 DA01
EA12 EA15 EA16 EA20 EA28
EB08 EB12 EB26 EB28 EB30
EB33 EB34 EE05 FA32
4J027 AC03 AC04 AC06 BA04 BA06
BA13 BA14 BA15
4J100 AB16R AE70R AE71R AG03Q
AG04Q AG06Q AG70R AJ01P
AJ02P AJ03P AJ08P AJ09P
AK32P AL08P AL08Q AL09Q
AL62R AL63R AL65R AM02Q
AM14Q AM21P AM24R AN04Q
AN13R AN14Q AP01P AP07P
AQ06Q AQ15Q AQ19Q BA03P
BA03Q BA08Q BA13Q BA31Q
BA32R BA55P BA64P BA65P
BB01P BB01Q BB03Q BC64Q
BC73Q BC79Q CA04 CA05
DA37 EA03 FA03 FA08 GC25
GC32 JA19 JA57